

L8 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN

AN 1986-223210 [34] WPINDEX

DNN N1986-166466 DNC C1986-096445

TI Electrographic toner - contg. negatively charged iron complex of hydroxyphenyl azo naphthol deriv., resin binder and colourant.

DC A89 E12 E24 G08 P84 S06

PA (HODO) HODOGAYA CHEM IND CO LTD

CYC 1

→ PI JP 61155464 A 19860715 (198634)\* 9p <--  
JP 04075263 B 19921130 (199252) 20p C09B045-12

ADT JP 61155464 A JP 1984-274470 19841228; JP 04075263 B JP 1984-274470 19841228

FDT JP 04075263 B Based on JP 61155464

PRAI JP 1984-274470 19841228

IC ICM C09B045-12

ICS G03G009-08; G03G009-083

AB JP 61155464 A UPAB: 19930922

Toner comprises essentially (A) resin binder, (B) colorant and (C) metal complex of formula (I) X1 and X2 are each H, lower alkyl, lower alkoxy, -NO2 or halogen, m and m' are each integer of 1-3, R1 and R3 are each 1-18C alkyl, alkenyl, sulpho-amide, mesyl, sulphonic SO3H, carboxy ester gp. -OH, 1-18C alkoxy, acetylamino, benzoylamino or halogen, n and n' are each integer of 1-3, R2 and R4 are each H or -NO2 and A (+) is J(+), Na(+), K(+) or ammonium ion.

The binder resin is pref. polystyrene, polyvinyl toluene, styrene/substd. styrene copolymer, styrene/(meth)acrylate ester copolymer, styrene/acrylonitrile copolymer, poly-vinyl chloride, epoxy resin, modified rosin or phenol resin.

USE/ADVANTAGE - The metal complex is charged negatively and has high compatibility with the binder resin to be distributed uniformly into the resin. The electrographic toner provides clear images free from fogging. 0/0

FS CPI EPI GMPI

FA AB

MC CPI: A12-L05C2; E21-B04; G06-G05

EPI: S06-A04C1

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-155464

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)7月15日

C 09 B 45/12  
G 03 G 9/08

7433-4H  
7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 金属錯塩化合物および電子写真用トナー

⑯ 特 願 昭59-274470

⑰ 出 願 昭59(1984)12月28日

⑱ 発 明 者 新 村 勲 東京都北区神谷三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社  
中央研究所東京分室内  
⑲ 発 明 者 山 鹿 博 義 東京都北区神谷三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社  
中央研究所東京分室内  
⑳ 発 明 者 阿 久 沢 昇 東京都北区神谷三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社  
中央研究所東京分室内  
㉑ 発 明 者 小 宮 誉 子 東京都北区神谷三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社  
中央研究所東京分室内  
㉒ 出 願 人 保土谷化学工業株式会 東京都港区虎ノ門1丁目4番2号  
社

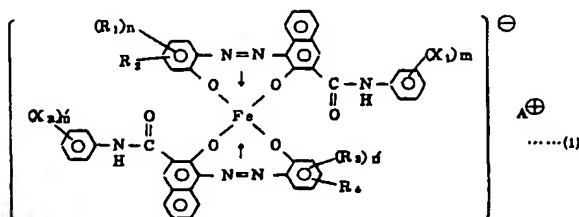
明 細 書

1. 発明の名称

金属錯塩化合物および電子写真用トナー

2. 特許請求の範囲

1. 下記一般式

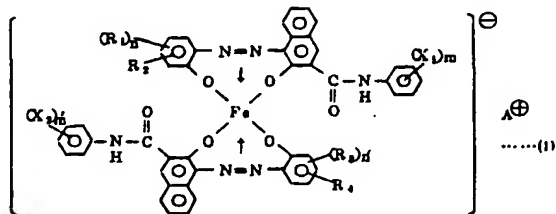


(式中、 $X_1$ および $X_2$ は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を被置き、 $X_1$ と $X_2$ は同じであっても異なっているもよく、 $m$ および $m'$ は1~3の整数を被置き、 $R_1$ および $R_2$ は水素原子、 $C_{1-18}$ のアルキル、アルケニル、スルホンアミド、ノシル、スルホン酸、カルボキシエステル、ヒドロキシ、 $C_{1-18}$ のアル

コキシ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基またはハロゲン原子を被置き、 $R_3$ と $R_4$ は同じであっても異なっているもよく、 $n$ および $n'$ は1~3の整数を被置き、 $R_5$ および $R_6$ は水素原子またはニトロ基を被置き、 $A^+$ は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンを表わす。)

で表わされる金属錯塩化合物。

2. 下記一般式



(式中、 $X_1$ および $X_2$ は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を被置き、 $X_1$ と $X_2$ は同じであっても異なっているもよく、 $m$ および $m'$ は1~3の整数を被置き、 $R_1$ および $R_2$ は水素原子、 $C_{1-18}$ のアルキル、アルケニル、スルホンアミド、ノシル、スルホン酸、カルボキシエステル、ヒドロキシ、 $C_{1-18}$ のアル

もよく、 $m$ および $m'$ は1~3の整数を表わし、 $R_1$ および $R_2$ は、水素原子、 $C_{1-4}$ のアルキル、アルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、カルボキシエステル、ヒドロキシ、 $C_{1-4}$ のアルコキシ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基またはハロゲン原子を表わし、 $R_1$ と $R_2$ とは同じであっても異ってもよく、 $n$ および $n'$ は1~3の整数を表わし、 $R_3$ および $R_4$ は水素原子またはニトロ基を表わし、 $A^{\oplus}$ は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンを表わす。)で表わされる金属錯塩化合物を含有することを特徴とする電子写真用トナー。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、金属錯塩化合物および電子写真、静電記録などの静電潜像を現像するためのトナーに関する。

電子写真は光導電性物質などにより構成された光導電体上に潜像を構成し、これを粉末現像剤で現像し顕像化、さらに熱あるいは溶剤、場合によっては圧力によって紙上に定着する方法が一般的

ものである。

一般に現像粉は合成樹脂に染料、顔料などの着色剤を混合した微粒子粉末である。

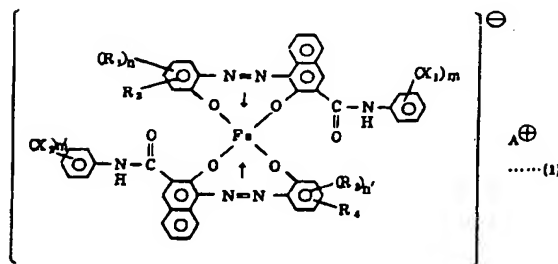
現像粉を負に帯電するため、それに混合する染料は着色とともに荷電制御剤としての静電特性が重要な役割を果たしている。とくに着色剤として従来使用されている染料、顔料はほとんど正に帯電するものが多く、負に帯電するとしても荷電性が弱く、正反像が入りまじったり、かぶりを生じたりして鮮明な画像が得られなかった。

本発明者らは、この点に着目して負の特性を有し、とくに使用樹脂との相容性がきわめて良好な金属錯塩化合物を開発した。この結果従来使用されていた着色剤の欠点をすべて改良した静電特性のすぐれた現像粉を製造することができた。すなわち、本発明の第1の発明は、次式

(以下余白)

である。このような電子写真の現像剤としては現像粉あるいはトナーと呼ばれる樹脂と着色剤とから成る微粒子粉末とキャリアーと呼ばれる微小なガラス玉あるいは鉄粉または各種樹脂表面処理した鉄粉などの混合物が使用される。またこの場合、キャリアーとして極めて微細なフエライトあるいはマグネタイトなどを使用したものが一成分系現像剤と呼ばれ、前者のものと区別することもできる。本発明はこれらの現像剤のトナーと呼ばれる現像粉に関するものである。光導電体層は正または負に荷電することができるので、オリジナルの下で露光により正または負の静電潜像が得られる。そこで負の静電潜像上に正に帯電したポジーポジ像が生ずる。しかし正の静電潜像上に負に帯電した現像粉で現像を行うと黒白のトーンが逆になってオリジナルの陰面すなわちネガ像が得られる。このように電子写真用の現像粉としては正に帯電した現像粉と負に帯電した現像粉の二種類がある。

本発明はこのうち負に帯電する現像粉に関する



(式中、 $X_1$ および $X_2$ は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表わし、 $X_1$ と $X_2$ は同じであっても異なってもよく、 $m$ および $m'$ は1~3の整数を表わし、 $R_1$ および $R_2$ は水素原子、 $C_{1-4}$ のアルキル、アルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、カルボキシエステル、ヒドロキシ、 $C_{1-4}$ のアルコキシ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基またはハロゲン原子を表わし、 $R_1$ と $R_2$ は同じであっても異なってもよく、 $n$ および $n'$ は1~3の整数を表わし、 $R_3$ および $R_4$ は水素原子またはニトロ

面を被らし、 $A^{\oplus}$  は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンを被らす。]

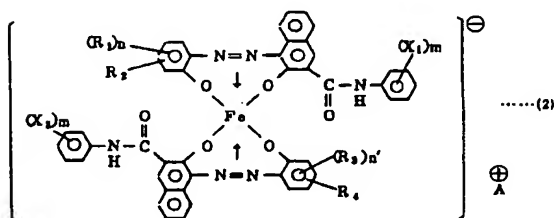
で表わされる金属錯塩化合物であり、第2の発明は、上記一般式(1)で表わされる金属錯塩化合物を荷電制御剤および着色剤として含有する電子写真用現像粉である。

上記金属錯塩化合物は静電的に負に帯電する性質を有し、したがって適当な現像用樹脂と所望の割合で混合して負に帯電する現像粉をきわめて容易にうるることができる。

また上記式(1)で示される化合物に類似するトナー用着色剤としての金属錯塩化合物は次に評述するように数多くあるが、本発明に係る化合物は公知化合物と比較して、現像粉用樹脂に対する相容性がとくに良好である。したがって現像粉微粒子のそれぞれに均一に分布する。このことは現像粉の帯電特性に対し重要な点である。さらに本発明の染料はそれ自身、負帯電量がきわめて大である。金属錯塩化合物を含有する電子写真用トナーに

が極めて鮮明となり、しかも隣隣性のある優れた複写物を得ることができた。

本発明の金属錯塩化合物は、まず特開昭58-111049号公報の記載に準じ下記式



(式中、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $n$ 、 $m$ および $A^{\oplus}$ は上記(1)式で定義した通りである。)

で示される金属錯塩化合物を容易に合成することが出来る。

本発明のトナーは前記金属錯塩化合物の他に、結着物質と着色物質を含有するが、本発明のトナーに好適に使用できる結着物質としては、ポリス

については、例えば、特公昭41-20153、特公昭43-17955および特公昭43-27596号公報等により既知であるが、本発明の一般式(1)で表わされる金属錯塩化合物を含有するトナーは、これら公報に記載のものに比較して、帯電性に於いて優れており、また窒素原子性試験(エーモズテスト)においても陰性を示すものであり、電子写真用トナーとして好適である。

一方発明者らは、すでに類似化合物として金属錯塩化合物を含有する電子写真用トナーを特開昭57-141452および58-111049号として出願しているが、その発明にくらべ本願発明のものは鉄錯化合物であるために先願の重金属錯の錯化合物に対し、本発明の化合物はその製造上の安全性からも極めて有利なものである。

更にトナーの主成分のバインダーである各種樹脂類に対し、相容性あるいは溶解性が極めて良好となるために、電子写真用トナーの添加剤として使用した場合、トナーの連続複写における帯電安定性に優れ、かつ着色力が高いことから複写画像

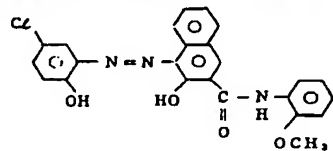
チレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単量体、スチレンー置換スチレン共重合体、スチレンーアクリル酸エステル系の共重合体、スチレンーメタアクリル酸エステル系の共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、ポリ塩化ビニル系、ポリエチレン、シリコン樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、変性ロジン、フェノール樹脂などの単独あるいは混合して用いることができる。

着色物質としては、たとえばC.I.ピグメントイエロー12、C.I.ソルベントイエロー16、C.I.ディスパーズイエロー33、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ソルベントレッド19、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブラック1、C.I.ソルベントブラック3、C.I.ソルベントブラック22およびカーボンブラックなどを用いる事ができる。また従来の公知の荷電制御剤の作用を有する有色染料と併用する事によって、公知の荷電制御剤の長期安定性に欠ける欠点を大幅に改良できることも本発明の特長の一つである。

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、部とは、重量部である。

#### 実施例 1

14.4部の4-クロロ-2-アミノフェノールを26部の濃塩酸および水400部と共にかきまぜた後、氷冷し0～5℃とし、亜硝酸ナトリウム6.9部を加え、同温で2時間かきまぜてジアゾ化した。このジアゾ化合物を0～5℃で水300部、10部の水酸化ナトリウムおよび29.3部の3-ヒドロキシ-2-ナフト-0-アニシジドの混合液に注入しカップリング反応を行った後、次の構造式を有するモノアゾ化合物を単離した。



このモノアゾ化合物のペーストを120部のエタレングリコールに溶解し、5部の水酸化ナトリウ

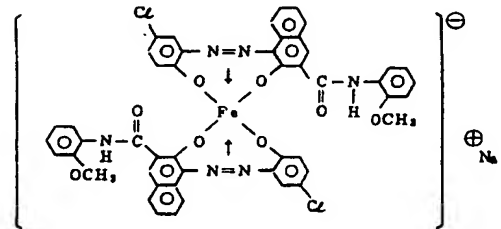
酸ボールミル中で粉砕して負帯電する微細な現像粉を得た。

次にコロナ放電(+5000V)により帯電させたセレン感光板上に正の静電潜像を形成させ、このポジ像を紙に転写させて加熱定着することによってかぶりのない鮮明でしかもハーフトーンの明確な画像が得られ、また連続複写(ランニング)9万枚目でもトナーの現像特性にほとんど変化なく初期画像と同じ良好な複写物を得た。またトナーの帯電量をブローオフ法で測定、初期帯電-23.0  $\mu\text{C}/\text{g}$  であり、ランニング10万枚目におけるトナーの帯電量は-22.5  $\mu\text{C}/\text{g}$  で初期値とほとんど差がなく、さらに帯電分布については-22.4～-23.2  $\mu\text{C}/\text{g}$  でほぼ均一であり、いずれもトナーとして極めて優れていた。

#### 実施例 2～15

実施例 1 に準じ、金属錯塩化合物を合成し、次に表に示す現像剤組成で、実施例 1 と同様の操作によりトナーを得、これらのトナーの画像性および帯電特性についてもあわせて表にまとめて示した。

ムおよび85部の塩化第二鉄を加え、110～120℃で3時間かきまぜ金属化を行った後、常温まで冷却し、析出した生成物を分別し50～60℃減圧乾燥して下記式で示される黒褐色微粉末の鉄錯塩化合物45部を得た。



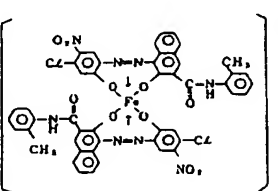
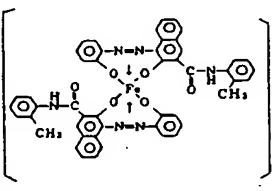
この鉄錯塩化合物をジメチルホルムアミドに溶解させると黒褐色(最大吸収波長450nm)を呈した。

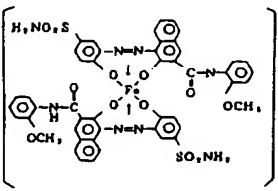
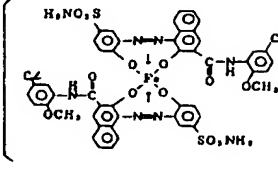
#### トナーの製造:

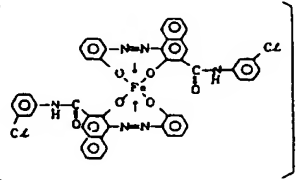
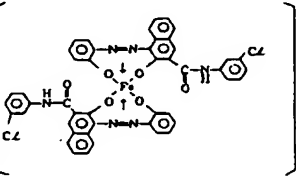
ステレン-アクリル共重合系樹脂100部にカーボンブラック7部と前記合成した鉄錯塩化合物1.2部を加え、よく混合後、加熱熔融させて冷却

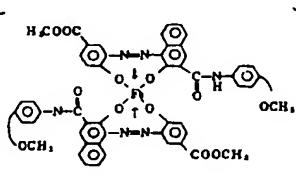
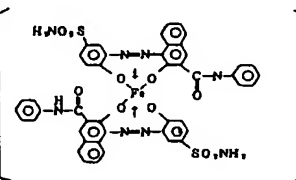
実施例	金属錯塩化合物	複像剤の組成	画像性		トナーの帯電特性 ( $\mu\text{c/g}$ )		
			初期	連続 10万枚目	安定性		分布
					初期	連続 10万枚目	
2		(メチレン・n-ブチルアクリレート : 20部) カーボンブラック : 1部 左記金属錯塩化合物 : 0.2部 疎水性ポリマー : 500部	黒色鮮明	初期と同じ	-210	-208	-209~210
3		上記金属錯塩化合物のかわりに左記金属錯塩化合物 : 0.2部	黒色鮮明	初期と同じ	-220	-215	-203~205

実施例	金属錯塩化合物	複像剤の組成	画像性		トナーの帯電特性 ( $\mu\text{c/g}$ )		
			初期	連続 10万枚目	安定性		分布
					初期	連続 10万枚目	
4		[ポリエチレンワックス : 50部] エチレン-酢酸ビニル 共重合体 : 40部 左記金属錯塩化合物 : 1部 マグネサイト : 50部	黒色鮮明	初期と同じ	-185	-184	-182~-185
5		実施例3の金属錯塩化合物のかわりに左記金属錯塩化合物 : 0.5部	黒色鮮明	初期と同じ	-188	-186	-185~-188

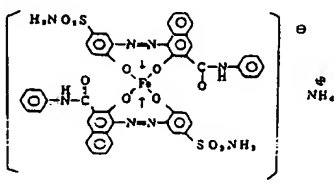
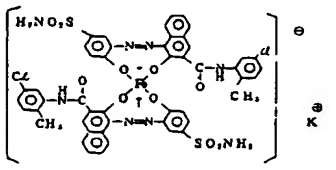
実施例	金属錯塩化合物	現像剤の組成	画像性		トナーの電気特性( $\mu\text{c/g}$ )		
			初期	連続 10万枚目	安定性		分布
					初期	連続 10万枚目	
6	 $\text{NH}_4^+$	フェノール樹脂 : 12部 ポリエステル樹脂 : 9部 C.I.ピグメントブルー15 : 0.1部 カーボンブラック : 1.5部 左記金属錯塩化合物 : 0.5部 シリコン樹脂コーティング 試料キャリアー : 400部	青緑色 鮮明	初期と同じ	-215	-214	-214~-215
7	 $\text{K}^+$	上記金属錯塩化合物のかわりに左記金属錯塩化合物 : 0.5部	青緑色 鮮明	初期と同じ	-215	-212	-211~-213

実施例	金属錯塩化合物	現像剤の組成	画像性		トナーの電気特性( $\mu\text{c/g}$ )		
			初期	連続 10万枚目	安定性		分布
					初期	連続 10万枚目	
8	 $\text{Na}^+$	ステレン-アクリル共重合体 : 15部 カーボンブラック : 1部 C.I.ソルベントブラック22 : 0.2部 左記金属錯塩化合物 : 0.1部 試料キャリアー : 300部	黒色鮮明	初期と同じ	-221	-214	-219~-222
9	 $\text{H}^+$	上記金属錯塩化合物のかわりに左記金属錯塩化合物 : 0.1部	黒色鮮明	初期と同じ	-182	-181	-180~-183

実施例	金属錯体化合物	保護剤の組成	腐蝕性		トナーの帯電特性 ( $\mu\text{c/g}$ )		
			初期	連続 10万枚目	安定性		分 布
					初期	連続 10万枚目	
10		スチレン-アクリル共重合体 : 15部 カーボンブラック : 1部 C.I. ソルベトブラック 22 : 0.1部 左記金属錯体化合物 : 0.2部 鉄粉キャリアー : 300部	黒色鮮明	初期と同じ	-185	-183	-184~-186
11		実施例6の金属錯体化合物 のかわりに左記金属錯体化合物 : 0.2部	黒色鮮明	初期と同じ	-175	-172	-171~-173

実施例	金属錯体化合物	保護剤の組成	腐蝕性		トナーの帯電特性 ( $\mu\text{c/g}$ )		
			初期	連続 10万枚目	安定性		分 布
					初期	連続 10万枚目	
12		スチレン-アクリル共重合体 : 40部 ポリエステル樹脂 : 5部 シリコンワックス : 4部 カーボンブラック : 3部 C.I. ソルベトブラック 3 : 0.1部 左記金属錯体化合物 : 0.1部 鉄粉キャリアー : 800部	黒色鮮明	初期と同じ	-184	-184	-184~-185
13		上記金属錯体化合物のかわ りに左記金属錯体化合物 : 0.1部	黒色鮮明	初期と同じ	-184	-183	-182~-184

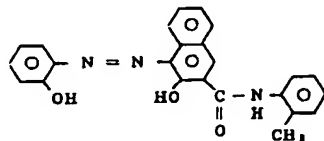


実施例	金属錯塩化合物	現像剤の組成	露光性		トナーの帯電特性( $\mu\text{C/g}$ )		
			初期	通視 10万枚目	安定性		分布
					初期	通視 10万枚目	
14		スチレン-アクリル 共重合体 : 20部 カーボンブラック : 2部 左記金属錯塩化合物 : 0.2部 炭粉キャリアー : 400部	黒色露明	初期と同じ	-186	-197	-186~-199
15		上記金属錯塩化合物のかわりに左記金属錯塩化合物 : 0.2部	黒色露明	初期と同じ	-183	-182	-182~-183

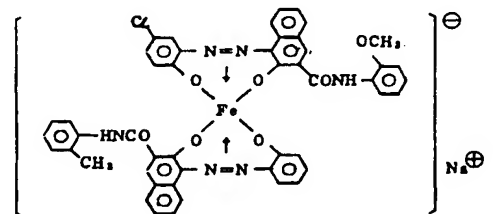
## 実施例 16

金属錯塩化合物の合成 ;

実施例 1 で合成したモノアゾ化合物のペーストを 150 部のエチレングリコールに溶解し、ついで過硫酸 10 部および硫酸第二鉄 40 部を加え、95~100℃で 3 時間かきまぜ錯塩化を行った後、実施例 1 に準じ 0.1 モルスケールで合成した下記モノアゾ化合物のペーストを加え、



1.2 部の水酸化ナトリウムおよび 1.1 部の酢酸ナトリウムを加えて 95~100℃で 2 時間かきまぜて非対称 1:2 型鉄錯塩化合物を生成し、析出した生成物を常圧で分別、単離したクェットケーは 50~60℃減圧乾燥して下記式で示される黒色微粉末の鉄錯塩化合物 9.5 部を得た。



この鉄錯塩化合物をジメチルホルムアミドに溶解させると黒色(最大吸収波長 445 nm)を呈した。

トナーの製造 ;

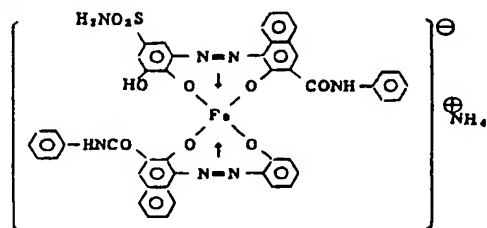
この鉄錯塩化合物を用いて実施例 1 と同様に処理し、現像剤を得た。

次にコロナ放電(+5000V)により帯電させたセレン感光板上に正の静電潜像を形成させ、このポジ像を紙に転写させて加熱定着することによってかぶりのない鮮明でしかもハーフトーンの明確な画像が得られ、また連続複写(ランニング)9万枚目でもトナーの現像特性にほとんど変化なく初期画像と同じ良好な複写物を得た。またトナ

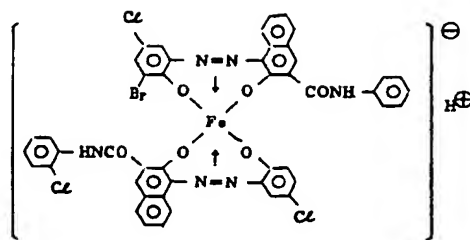
一の帯電量をフロー法で測定したところ、初期帯電 $-2.1.3 \mu\text{C}/\text{g}$ であり、ランニング10万枚目におけるトナーの帯電量は $-2.1.0 \mu\text{C}/\text{g}$ で初期値とはほとんど差がなく、さらに帯電分布については $-2.1.0 \sim -2.1.4 \mu\text{C}/\text{g}$ でほぼ均一であり、いずれもトナーとして極めて優れていた。

実施例16の鉄錯塩化合物のかわりに、下記に示す金属錯塩化合物を使用することによっても実施例16と同様に極めて優れたトナーを得ることができた。

実施例17



実施例18



特許出願人 住士谷化学工業株式会社